

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-192482

(43)Date of publication of application : 17.07.2001

(51)Int.Cl.

C08J 7/00

C08K 3/04

C08K 3/22

C08L 27/16

(21)Application number : 2000-004988

(71)Applicant : NOK CORP

(22)Date of filing : 13.01.2000

(72)Inventor : FUJIMOTO KENICHI
SATO TAKESHI

(54) METHOD FOR PRODUCING VULCANIZED MOLDED PRODUCT OF FLUORORUBBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing vulcanized molded product of fluororubber properly used as a grommet for sensors, a seal packing, etc., usable under high temperature circumstances by using a conventional fluororubber.

SOLUTION: This vulcanized molded product of a fluororubber is produced by vulcanizing and molding a fluororubber composition comprising 100 pts.wt. of the fluororubber, 0.5-3 pts.wt. of calcium hydroxide, 4-15 pts.wt. of magnesium oxide and about 10-50 pts.wt. of thermal black and bituminous coal as a filler in the presence of a polyol-based vulcanizer and subsequently heat treating at about 250-300° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-192482
(P 2 0 0 1 - 1 9 2 4 8 2 A)
(43) 公開日 平成13年 7 月17日 (2001. 7. 17)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C08J 7/00	301	C08J 7/00	301 4F073
C08K 3/04		C08K 3/04	4J002
3/22		3/22	
C08L 27/16		C08L 27/16	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-4988 (P 2000-4988)

(22) 出願日 平成12年 1 月13日 (2000. 1. 13)

(71) 出願人 000004385

エヌオーケー株式会社

東京都港区芝大門 1 丁目12番15号

(72) 発明者 藤本 健一

神奈川県藤沢市辻堂新町 4 - 3 - 1 エヌ

オーケー株式会社内

(72) 発明者 佐藤 健

神奈川県藤沢市辻堂新町 4 - 3 - 1 エヌ

オーケー株式会社内

(74) 代理人 100066005

弁理士 吉田 俊夫 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素ゴム加硫成形品の製造法

(57) 【要約】

【課題】 汎用のフッ素ゴムを用い、高温環境下で使用可能なセンサ用のグロメットやシールパッキン等として好適に使用されるフッ素ゴム加硫成形品の製造法を提供する。

【解決手段】 フッ素ゴム100重量部、水酸化カルシウム0.5~3重量部、酸化マグネシウム4~15重量部およびサーマルブラックと瀝青炭フィラーとを約10~50重量部含有するフッ素ゴム組成物を、ポリオール系加硫剤の存在下で加硫成形した後、約250~300℃の温度で熱処理してフッ素ゴム加硫成形品を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素ゴム100重量部、水酸化カルシウム0.5～3重量部、酸化マグネシウム4～15重量部およびサーマルブラックと瀝青炭フィラーとを約10～50重量部含有するフッ素ゴム組成物を、ポリオール系加硫剤の存在下で加硫成形した後、約250～300℃の温度で熱処理することを特徴とするフッ素ゴム加硫成形品の製造法。

【請求項2】 フッ素ゴムがフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン系共重合ゴムである請求項1記載のフッ素ゴム加硫成形品の製造法。

【請求項3】 サーマルブラックと瀝青炭フィラーとが約5/95～80/20の重量比で用いられる請求項1記載のフッ素ゴム加硫成形品の製造法。

【請求項4】 フッ素ゴム100重量部、水酸化カルシウム0.5～3重量部、酸化マグネシウム4～15重量部およびサーマルブラックと瀝青炭フィラーとを約10～50重量部含有してなるポリオール加硫可能なフッ素ゴム組成物。

【請求項5】 フッ素ゴムがフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン系共重合ゴムである請求項4記載のフッ素ゴム組成物。

【請求項6】 高温環境下で使用可能なセンサ用グロメットの成形材料として用いられ、加硫成形後約250～300℃の温度で熱処理される請求項4記載のフッ素ゴム組成物。

【請求項7】 高温環境下で使用可能なセンサ用シールパッキンの成形材料として用いられ、加硫成形後約250～300℃の温度で熱処理される請求項4記載のフッ素ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フッ素ゴム加硫成形品の製造法に関する。更に詳しくは、センサ用のグロメットやシールパッキン類等として好適に使用されるフッ素ゴム加硫成形品の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 自動車用酸素センサを始めとするガスセンサは、一般に約250～300℃程度の高温環境下で用いられるため、そのシール部には大きな熱負荷がかかることになる。このような部位のシール部の成形材料としては、従来パーフルオロエーテル系フッ素ゴムが用いられている。このパーフルオロエーテル系フッ素ゴム、例えばデュボン・ダウエラストマー社製品カルレッツは、耐熱性の点では極めてすぐれた特性を有する反面、耐圧縮永久歪特性が悪く、しかもその価格が非常に高いため、自動車用シール材料としては汎用性に乏しい材料といえることができる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、汎用のフッ素ゴムを用い、高温環境下で使用可能なセンサ用のグロメットやシールパッキン等として好適に使用され

るフッ素ゴム加硫成形品の製造法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 かかる本発明の目的は、フッ素ゴム100重量部、水酸化カルシウム0.5～3重量部、酸化マグネシウム4～15重量部およびサーマルブラックと瀝青炭フィラーとを約10～50重量部含有するフッ素ゴム組成物を、ポリオール系加硫剤の存在下で加硫成形した後、約250～300℃の温度で熱処理してフッ素ゴム加硫成形品を製造することによって達成される。

【0005】

【発明の実施の形態】 フッ素ゴムとしては、汎用フッ素ゴム、より具体的にはポリオール加硫可能なフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン共重合体またはフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン-テトラフルオロエチレン3元共重合体であるフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン系共重合ゴムが用いられる。

【0006】 フッ素ゴムに対しては、その100重量部当り0.5～3重量部、好ましくは1～2.5重量部の水酸化カルシウムおよび4～15重量部、好ましくは5～12重量部の酸化マグネシウムが配合されて用いられる。水酸化カルシウム量がこれよりも少ないと加硫が遅延するようになり、一方これ以上の割合で用いられると耐圧縮永久歪特性が悪化するようになる。また、酸化マグネシウム量がこれよりも少ないと耐圧縮割れ性が悪化するようになり、一方これ以上の割合で用いられると加硫時にスコッチが発生するようになる。

【0007】 フッ素ゴムに対してはまた、その100重量部当り約10～50重量部、好ましくは約15～45重量部のサーマルブラックと瀝青炭フィラーとが配合されて用いられる。サーマルブラックとしては、好ましくは比表面積が5～10m²/gのもの、例えばMTカーボンブラック(比表面積6m²/g、比重1.8、吸油量0.4cm³/g、平均粒径450nm)等が用いられる。サーマルブラック以外のカーボンブラックを用いると、架橋密度が小さくなり、耐圧縮永久歪特性を低下させるばかりではなく、相手材ハウジングへの粘着性も大きくなる。また、瀝青炭フィラーとしては、一般に平均粒径が約1～10μm、好ましくは約5～7μmで比重が1.25～1.45のもの、例えばオースチンブラック325(Coal Fillers社製品、平均粒径6μm、比重1.32)等が用いられる。

【0008】 サーマルブラックと瀝青炭フィラーとは、約5/95～80/20、好ましくは約30/70～70/30の重量比で用いられる。このような重量比の範囲外で用いられると、耐圧縮永久歪特性の悪化や耐圧縮割れ性の低下が認められるようになる。また、これら両者は、合計してフッ素ゴム100重量部当り約10～50重量部の割合で用いられ、これよりも少ない配合割合では耐熱性が劣るようになり、一方これよりも多い割合で用いられると硬度が高くなり、製品成形性も低下して実用性に乏しくなる。

10

20

30

40

50

【0009】以上の必須成分以外に、フッ素ゴム工業界で一般的に用いられている配合薬品が適宜添加され、ポリオール系加硫剤を用いて加硫される。ポリオール系加硫剤としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパン[ビスフェノールAF]、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンなどのポリヒドロキシ芳香族化合物あるいはそれらのアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩が用いられ、これらの加硫剤は含フッ素ゴム100重量部当たり約0.5~10重量部、好ましくは約1~5重量部の割合で用いられる。

【0010】ポリオール加硫に際しては、これらのポリオール系加硫剤と共に、4級オニウム塩が併用される。4級オニウム塩としては、次の一般式で表わされるアンモニウム塩またはホスホニウム塩の少なくとも一種が、フッ素ゴム100重量部当たり約0.1~30重量部、好ましくは約0.2~20重量部の割合で用いられる。これ以下の配合割合では、所望の物性を有する加硫物を得ることができず、一方これ以上の割合で用いられると、加硫物の伸びが小さくなり実用性に欠けるようになる。



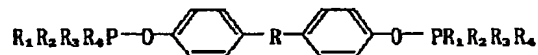
$R_1 \sim R_4$: 炭素数1~25のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基またはポリオキシアルキレン基であり、あるいはこれらの内の2~3個がPまたはNと共に複素環構造を形成することもある

X^- : Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 HSO_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 $RCOO^-$ 、 $ROSO_2^-$ 、 RSO_3^- 、 $ROPO_2^-$ 、 H^- 、 CO_3^{2-} 等のアニオン

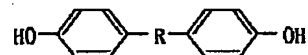
【0011】具体的には、例えばテトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムプロマイド、テトラブチルアンモニウムアイオダイド、n-ドデシルトリメチルアンモニウムプロマイド、セチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、メチルセチルジベンジルアンモニウムプロマイド、セチルジメチルエチルアンモニウムプロマイド、オクタデシルトリメチルアンモニウムプロマイド、セチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムプロマイド、セチルピリジニウムアイオダイド、セチルピリジニウムサルフェート、1-ベンジルピリジニウムクロライド、1-ベンジル-3,5-ジメチルピリジニウムクロライド、1-ベンジル-4-フェニルピリジニウムクロライド、1,4-ジベンジルピリジニウムクロライド、1-ベンジル-4-(ピロリジニル)ピリジニウムクロライド、1-ベンジル-4-ピリジノピリジニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムアセテート、トリメチルベンジルアンモニウムベンゾエート、トリメチルベンジルアン

モニウムボレート、8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-ウンデカ-7-エニウムクロライド、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-ウンデセン-7-メチルアンモニウムメトサルフェート、5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネニウムクロライド、5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネニウムプロマイド、5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネニウムテトラフルオロボレート、5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネニウムヘキサフルオロホスフェートなどの4級アンモニウム塩、あるいは例えばテトラフェニルホスホニウムクロライド、トリフェニルベンジルホスホニウムクロライド、トリフェニルベンジルホスホニウムプロマイド、トリフェニルメトキシメチルホスホニウムクロライド、トリフェニルメチルカルボニルメチルホスホニウムクロライド、トリフェニルエトキシカルボニルメチルホスホニウムクロライド、トリオクチルベンジルホスホニウムクロライド、トリオクチルメチルホスホニウムプロマイド、トリオクチルエチルホスホニウムアセテート、トリオクチルエチルホスホニウムジメチルホスフェート、テトラオクチルホスホニウムクロライド、セチルジメチルベンジルホスホニウムクロライドなどの4級ホスホニウム塩が挙げられる。

【0012】更に、ポリオール系加硫剤および4級ホスホニウム塩として、あるいはこれら両者を兼ねて、一般式



(R : 炭素数1~5のアルキレン基、パーフルオロアルキレン基、 SO_2 基または0基、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 : それぞれ同一または異なる炭素数1~25のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基またはアラルキル基)で表わされるビスフェノール化合物を用いることもできる。かかるビスフェノール化合物は、一般式



で表わされるビスフェノール化合物1モルに、一般式 $PR_1 R_2 R_3 R_4 X$ (X : ClまたはBr)で表わされる4級ホスホニウムハライドを2モル反応させることにより容易に得ることができる。

【0013】ポリオール加硫可能なフッ素ゴム組成物は、ニーダ、インタミックス、バンバリーミキサー、オープンロール等を用いて混練され、混練物はシート状に分出しされあるいは押出機、パウエル装置等を用いて所定の形状とされた後、圧縮プレス、注入成形機等を用いて、約150~230℃で約1~30分間程度加硫成形される。

【0014】グロメット、シールパッキン類等の所望の形状に加硫成形されたものは、約250~300℃、好ましくは約270~290℃で約5~48時間、好ましくは約15~30時間程度エアオープン等を用いて熱処理(二次加硫)される。これ以下の熱処理温度では、耐圧縮永久歪特性が悪

化し、耐圧縮割れ性も低下するようになる。一方、これ以上の温度で熱処理すると、フッ化水素等の有害ガスの発生やゴム自体の熱劣化が引き起こされるようになるため好ましくない。

【0015】

【発明の効果】本発明方法によれば、汎用のフッ素ゴムを用い、高温環境下での耐圧縮永久歪特性や耐圧縮割れ性にすぐれた加硫成形品が得られるので、自動車用酸素センサ等の高温環境下で使用されるガスセンサ用のグロメットやシールパッキン類（Oリング、ガスケット、パ

造することができる。

【0016】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0017】実施例1～2、比較例1～4

フッ素ゴム(デュボン・ダウエラストマー社製品バイトンA500;ムーニー粘度ML₁₊₁₀(121℃)45)100部(重量、以下同じ)に、下記各配合成分を加え、2L森山ニーダを用いて混練した後、12インチオープンロールでシート状とし、加圧プレスを用い、170℃、10分間の条件下で、スラブシート(150×150×2mm)とOリング(線径6mm、内径30mm)をそれぞれ加硫成形した。

配合成分(部)	実施例		比較例			
	1	2	1	2	3	4
MTカーボンブラック(Huber社製品)	15	10	15	-	38	5
オースチンブラック325(Coal Fillers社製品)	15	25	15	60	2	-
酸化マグネシウム(協和化学製品)	8	7	2	8	8	7
水酸化カルシウム(白石工業製品)	2	1.5	8	2	2	1.5
炭化水素系ワックス(デュボン・ダウエラストマー社製品VPA No. 2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ビスフェノールAF	1.5	1.6	1.5	1.5	1.5	1.6
ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド	0.5	0.8	0.5	0.5	0.5	0.8

【0018】得られたプレス加硫物について、後記表1に示される熱処理条件下でオープン加硫を行ない、オープン加硫物について、JIS K-6253、K-6251、K-6257、K-6262に準拠して物性評価を行ない、後記表1に示されるような結果を得た。なお、耐熱性は280℃、168時間後の物性変化として測定され、圧縮永久歪は280℃、24時間、50%圧縮のOリングについて測定された。また、酸素センサ用グロメットとして適用された場合の使われ方を考慮して、内径2mm、外径10mm、長さ15mmの内筒体に直径2mmのテフロンチューブを挿し込み、これを外径が8mmになるように圧縮したまま280℃に24時間保持し、圧力開放後の割れた個数の割合を、耐圧縮割れ性として評価した。

【0019】比較例5

フッ素ゴム(ダイキン製品ダイエルG801;ムーニー粘度ML₁₊₁₀(100℃)66、F含有量66重量%)100部に、次の各配合成分を加え、

MTカーボンブラック 15部
オースチンブラック325 15部
酸化マグネシウム 3部
炭化水素系ワックス(VPA No. 2) 0.5部
トリアリルイソシアヌレート 4部
ジ(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン 1部
以下実施例1～2と同様に、混練、プレス加硫、オープン加硫および各種の測定を行った。

【0020】以上の各実施例および比較例における測定結果は、次の表1に示される。なお、比較例6は、実施例1においてオープン加硫条件が変更されている。

表 1

		実施例		比較例					
		1	2	1	2	3	4	5	6
[オープン加硫]									
温度	(℃)	280	270	280	280	280	270	200	230
時間	(分)	20	30	20	20	20	30	22	20
[常態物性]									
硬さ	(JIS A)	80	78	79	92	82	64	80	79
引張強さ	(MPa)	15.2	14.1	14.8	12.1	16.1	11.3	22.5	14.9
切断時伸び	(%)	260	250	210	160	190	230	320	240
比重		1.78	1.75	1.78	1.64	1.85	1.83	1.83	1.77
[耐熱性]									
硬さ変化 (ポイント)		+4	+3	+4	+5	+4	+7	+7	+5

7	8							
引張強さ変化率 (%)	30	-24	-36	-45	-39	-43	-72	-40
切断時伸び変化率 (%)	-12	-15	-19	-20	-40	-45	-65	-19
[圧縮永久歪]								
圧縮永久歪 (%)	27	23	52	40	64	59	92	60
割れ	0/3	0/3	1/3	3/3	1/3	0/3	0/3	2/3
[耐圧縮割れ試験]								
割れ	0/10	0/10	8/10	10/10	8/10	5/10	0/10	2/10

【0021】これらの結果から、次のようなことがいえる。

(1)各実施例は耐熱性にすぐれ、高温下での耐圧縮永久歪特性も良好で、しかも割れの発生もみられない。

(2)比較例1～4では、耐圧縮永久歪特性および耐割れ性が共に悪い。

(3)比較例5については、耐割れ性は良好であるものの、耐圧縮永久歪特性および耐熱性の点で著しく劣っている。

(4)実施例1と同じ配合内容でオープン加硫条件を変えた比較例6は、耐圧縮永久歪特性および耐割れ性に劣る結果しか示さない。

【0022】実施例3、比較例7～8

フッ素ゴム(ダイオネン社製品フローレルFLS-2530;ムーニー粘度ML₁₊₁(121℃)40、F含有量69重量%)100部に、次の各配合成分を加え、

配合成分(部)	実施例3	比較例7	比較例8
MTカーボンブラック	14	-	14
FEFカーボンブラック	-	10	-
オースチンブラック325	20	10	20
酸化マグネシウム	9	9	18
水酸化カルシウム	2	2	8
炭化水素系ワックス(VPA No. 2)	0.8	0.8	0.8
ビスフェノールAF	1.8	1.8	1.8
ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド	1.0	1.0	1.0

以下実施例1～2と同様に、混練、プレス加硫、オープン加硫および各種の測定を行った。

【0023】実施例4、比較例9～10

フッ素ゴム(デュポン・ダウエラストマー社製品バイトンB-70;ムーニー粘度ML₁₊₁(121℃)45)100部に、次の各配合成分を加え、

配合成分(部)	実施例4	比較例9	比較例10
MTカーボンブラック	12	-	12
FEFカーボンブラック	-	15	-
オースチンブラック325	18	-	18
酸化マグネシウム	10	10	-
酸化亜鉛	-	-	10
水酸化カルシウム	2.5	2.5	-
炭化水素系ワックス(VPA No. 2)	1.0	1.0	1.0
ビスフェノールAF	1.4	1.4	1.4
ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド	0.7	0.7	0.7

以下実施例1～2と同様に、混練、プレス加硫、オープン加硫および各種の測定を行った。

【0024】比較例11

パーフルオロエラストマーコンパウンド(デュポン・ダウエラストマー社製品カルレッツ4079;加硫剤、カーボンブラック等を含有)について、実施例1～2と同様に、

混練、プレス加硫、オープン加硫および各種の測定を行った。

【0025】以上の実施例3～4および比較例7～11における測定結果は、次の表2に示される。なお、比較例12は、実施例3においてオープン加硫条件が変更されている。

表2

	実-3	比-7	比-8	実-4	比-9	比-10	比-11	比-12
[オープン加硫]								
温度 (℃)	275	275	275	290	290	290	230	230
時間 (分)	24	24	24	15	15	15	24	24

[常態物性]

硬さ (JIS A)	81	78	74	78	82	80	75	78
引張強さ (MPa)	14.5	17.3	12.3	16.3	18.5	15.5	12.0	14.0
切断時伸び (%)	270	180	210	260	150	230	120	250
比重	1.77	1.78	1.77	1.78	1.84	1.78	1.80	1.77

[耐熱性]

硬さ変化 (ポイント)	+3	+6	+8	+4	+6	+7	-2	+5
引張強さ変化率 (%)	-25	-39	-45	-22	-38	-40	+25	-30
切断時伸び変化率 (%)	-16	-36	-50	-13	-40	-45	+20	-22

[圧縮永久歪]

圧縮永久歪 (%)	25	51	71	30	68	53	58	45
割れ	0/3	3/3	0/3	0/3	1/3	2/3	0/3	1/3

[耐圧縮割れ試験]

割れ	0/10	10/10	0/10	0/10	8/10	7/10	0/10	2/10
----	------	-------	------	------	------	------	------	------

【0026】これらの結果から、次のようなことがいえる。

- (1)各実施例は耐熱性にすぐれ、高温下での耐圧縮永久歪特性も良好で、しかも割れの発生もみられない。
- (2)比較例7, 9, 10では、耐圧縮永久歪特性および耐割れ性が共に悪い。
- (3)比較例8では、加硫トルクが上らず、架橋密度が低い

た。

(4)カルレッツ材である比較例11では、耐熱性および耐割れ性にはすぐれているものの、耐圧縮永久歪特性が悪いという結果を示している。

- (5)実施例3と同じ配合内容でオープン加硫条件を変えた比較例12は、耐圧縮永久歪特性および耐割れ性に劣る結果しか示さない。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F073 AA12 BA15 BA47 BA48 BA52
GA01
4J002 AG002 BD141 BD151 BD161
DA038 DE077 DE086 EE059
EJ019 EJ039 EV229 FD149
GJ02